

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>G21F 9/06, C02F 1/32</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/26555</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 1995 (05.10.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00417 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 1995 (28.03.95)  (30) Prioritätsdaten: P 44 10 747.1          28. März 1994 (28.03.94)          DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERTHOLDT, Horst-Otto [DE/DE]; Hubertusstrasse 4, D-91336 Heroldsbach (DE). BEGE, Dietmar [DE/DE]; Schwalbenweg 10, D-91056 Erlangen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, HU, JP, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen          Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen          eintreffen.</i>	

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DISPOSING OF A SOLUTION CONTAINING AN ORGANIC ACID

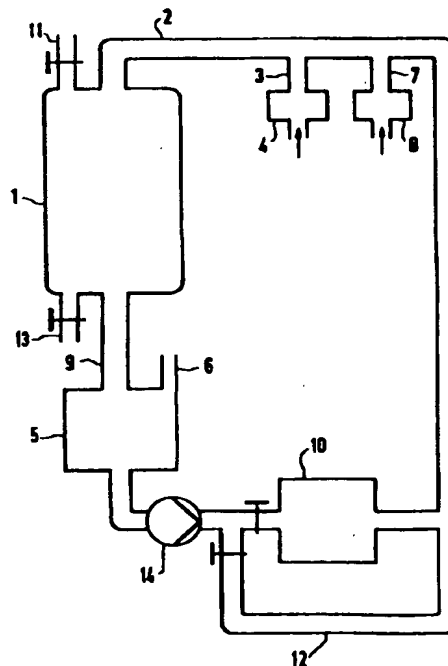
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUM ENTSORGEN EINER LÖSUNG, DIE EINE ORGANISCHE SÄURE ENTHÄLT

(57) Abstract

The invention concerns a method and device for disposing of a solution containing an organic acid and an iron complex, particularly the type of solution arising from the decontamination of the surfaces of radioactively contaminated equipment. The invention calls for the iron complex in the solution to be reduced by irradiation with UV light, thus forming a dissolved iron salt and carbon dioxide which is given off. An oxidizing agent is then added to the solution containing the dissolved iron salt and the organic acid. Water is formed and the iron complex is produced again. Part of the dissolved iron salt is removed from the solution in a cationic ion-exchanger. The solution containing the iron complex is again irradiated with UV light and the process repeated until all the organic acid has been consumed.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zum Entsorgen einer wässrigen Lösung, die eine organische Säure und einen Eisenkomplex enthält und insbesondere bei der Dekontamination radioaktiv kontaminierter Oberflächen von Bauteilen anfällt. Es ist vorgesehen, daß der Eisenkomplex in der Lösung durch Bestrahlung mit UV-Licht reduziert wird. Dabei bilden sich ein gelöstes Eisensalz und Kohlenstoffdioxid, das abgegeben wird. Der Lösung, die das gelöste Eisensalz und die organische Säure enthält, wird dann ein Oxidationsmittel zugegeben. Dabei entsteht Wasser und es bildet sich der Eisenkomplex neu. Ein Teil des gelösten Eisensalzes wird mittels eines Kationenaustauschers aus der Lösung entfernt. Die den Eisenkomplex enthaltende Lösung wird erneut mit UV-Licht bestrahlt. Es schließt sich ein Kreisprozeß an, der solange läuft, bis die gesamte organische Säure verbraucht ist.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TE	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Beschreibung

Verfahren und Einrichtung zum Entsorgen einer Lösung, die eine organische Säure enthält

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung, die eine organische Säure und einen Eisenkomplex enthält und insbesondere bei der Dekontamination radioaktiv kontaminierter Oberflächen von Bauteilen anfällt. Die Erfindung betrifft auch eine Einrichtung zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung mit einem Behälter für die Lösung, die eine organische Säure und einen Eisenkomplex enthält und insbesondere bei der Dekontamination radioaktiv kontaminierter Oberflächen von Bauteilen anfällt.

15

Ein Verfahren und eine Einrichtung zur Entsorgung einer organischen Substanz ist aus der DE-A- 41 26 971 bekannt. Mit diesem Verfahren und mit der dazugehörigen Einrichtung werden organische Säuren behandelt, die bei der Oberflächendekontamination radioaktiv kontaminierter Bauteile eingesetzt worden sind.

Nach einer solchen Dekontamination verbleibt eine Lösung, die neben dem Säureanteil, der chemisch unverändert ist, bei der Dekontamination gebildete Chemikalien und auch von der Bauteiloberfläche entfernte radioaktive Stoffe enthält. Eine derartige Lösung muß verfestigt und in Fässern endgelagert werden.

Damit man mit einem möglichst kleinen Endlager auskommt, wird angestrebt, daß das Volumen der Lösung vor dem Verfestigen verkleinert wird.

Es ist bekannt, daß der Lösung, während sie mit einem Katalysator in Kontakt steht, Wasserstoffperoxid zugeleitet wird. Es entstehen dann als wesentliche Zersetzungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die Konzentration der Lösung wird da-

35

durch verringert, so daß nach einem Verdampfungsschritt nur noch ein relativ kleines Volumen verbleibt, das verfestigt und einem Endlager zugeführt werden muß.

- 5 Das bekannte Verfahren und die dazugehörige Einrichtung benötigen zum Entsorgen der organischen Substanz einen Katalysator. Ein solcher Katalysator muß mit der Substanz in Kontakt gebracht werden. Dazu muß fester Katalysatorstoff in der zu entsorgenden Lösung schwebend gehalten werden. Eine Variante  
10 dazu benötigt eine aufwendige Halterung für den Katalysator.

- Während einer Dekontamination fallen Metalle in anionischer und kationischer Form an. Zum Entfernen dieser Metallionen ist es üblich, Anionen- und Kationenaustauscher einzusetzen.  
15 Mit einem Anionenaustauscher werden dabei anionische Metallkomplexe und auch Dekontaminationschemikalien entfernt. Dazu ist ein großer Anionenaustauscher erforderlich. Das führt zu einer großen Menge an Ionenaustauscherharz, die entsorgt werden muß.

- 20 Die verbleibende Lösung wird in der Regel eingedampft und das dadurch entstehende Konzentrat wird endgelagert. Das dekontaminierte System wird abschließend noch gespült und das Spülwasser wird eingedampft. Es müssen also sehr große Lö-  
25 sungs- bzw. Wassermengen behandelt werden.

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung, die eine organische Säure enthält, anzugeben, das ohne Einsatz eines aufwendigen Katalysators auskommt. Es soll auch eine geeignete Einrichtung  
30 zum Entsorgen einer solchen wäßrigen Lösung angegeben werden.

- Insbesondere sollen nach einer Dekontamination nur wenig Ionenaustauscherharz und keine großen Lösungsmengen anfallen,  
35 die entsorgt werden müßten.

- Die als erste genannte Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die Lösung mit UV-Licht bestrahlt wird, wodurch der Eisenkomplex reduziert und ein gelöstes Eisensalz und Kohlenstoffdioxid gebildet werden, daß ein Teil des
- 5 gelösten Eisensalzes mittels eines Kationenaustauschers aus der Lösung entfernt wird, daß aus einem anderen Teil des gelösten Eisensalzes, einem Teil der Säure und einem zugegebenen Oxidationsmittel Wasser und erneut der Eisenkomplex gebildet werden und daß die verbleibende den
- 10 Eisenkomplex und noch nicht zerstörte organische Säure enthaltende Lösung erneut mit UV-Licht bestrahlt wird und in einem Kreisprozeß fortgeföhren wird bis keine organische Säure mehr vorhanden ist.
- 15 Der in der zu entsorgenden wäßrigen Lösung enthaltene Eisenkomplex ist z.B. bei einer Dekontamination in diese Lösung hinein gelangt. Eine solche Lösung kann auch Chromkomplexe und Nickelkomplexe enthalten, die anstelle eines Eisenkomplexes zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung, die eine
- 20 organische Säure enthält, beitragen können.

- Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß die organische Säure, die sich in der Lösung befindet, weitgehend rückstandsfrei in Kohlenstoffdioxid und
- 25 Wasser umgewandelt wird, ohne daß ein Katalysator erforderlich wäre. Das Verfahren zum Entsorgen der organischen Säure kann schon während der Dekontamination eingeleitet werden. Es sind keine aufwendigen Anlagen erforderlich. Das Verfahren kann z.B. direkt in dem Behälter durchgeführt werden, der de-
- 30 kontaminiert wird. Das Kohlenstoffdioxid kann, da es frei von radioaktiven Stoffen ist, abgegeben werden.

- Der erneut gebildete Eisenkomplex wird beim Verfahren nach der Erfindung vorteilhafterweise wieder verwendet. Dadurch
- 35 ist ein Kreisprozeß gegeben.

Bedingt durch den Kreisprozeß werden die anionischen Eisenkomplexe vorteilhafterweise in Eisenkationen überführt. Es muß daher nur ein Kationenaustauscher und kein Anionenaustauscher eingesetzt werden.

- 5 Die Menge des zu entsorgenden Ionenaustauscherharzes orientiert sich vorteilhafterweise nur an dem tatsächlichen Kationenausstoß des zu dekontaminierenden Systems. Die Harzmenge ist im Vergleich zur Harzmenge, die bei bekannten Dekontaminationsverfahren anfällt, um ca. den Faktor 20 kleiner. Das  
10 gilt dann, wenn das Verfahren nach der Erfindung zum Entsorgen einer beladenen Dekontaminationslösung eingesetzt wird. Die kleine Harzmenge benötigt nur ein kleines Endlager.
- 15 Mit dem Verfahren nach der Erfindung kann die Lösung vorteilhafterweise soweit gereinigt werden, daß sie für den späteren Betrieb des dekontaminierten Systems, z.B. als Kühlmittel, wiederverwendet werden kann.
- 20 Das aufwendige Entsorgen der Lösung mit einem Verdampfungsschritt entfällt. Auch braucht das dekontaminierte System nicht gespült zu werden, wobei große Mengen später zu verdampfende Wassermengen anfallen würden.
- 25 Die zu entsorgende Lösung enthält in der Regel bereits einen Eisenkomplex. Dieser bildet sich aus einem Teil der zu entsorgenden organischen Säure und aus Eisenionen, die ohnehin in der zu entsorgenden Lösung vorhanden sind. Diese Eisenionen können beispielweise während des  
30 Kontaminationsvorganges oder auch schon davor in den zu dekontaminierenden Behälter hineingelangt sein.

- Falls doch keine Eisenionen in der Lösung vorhanden wären, kann der Lösung beispielsweise zum Überführen eines Teils der  
35 Säure in einen Eisenkomplex ionisiertes Eisen (Eisenionen) beigemischt werden. Dazu kann beispielsweise ein Eisensalz in die Lösung eingebracht werden, das dort ionisiert und dadurch

unter anderem Eisenionen bildet. Durch die Zugabe von Eisenionen wird der Vorteil erzielt, daß selbst dann, wenn Eisenionen in der Lösung fehlen sollten, genügend Eisenionen bereitgestellt werden, um einen Teil der Säure in einen Eisenkomplex zu überführen.

Beispielsweise hat das ionisierte Eisen eine bestimmte Wertigkeit und bildet mit einem Teil der Säure einen Eisenkomplex, bei dem das Eisen die gleiche Wertigkeit hat (Eisenkomplex der gleichen Wertigkeit).

Zum Beispiel ist das ionisierte Eisen dreiwertig und bildet mit einem Teil der organischen Säure einen Eisen III-Komplex.

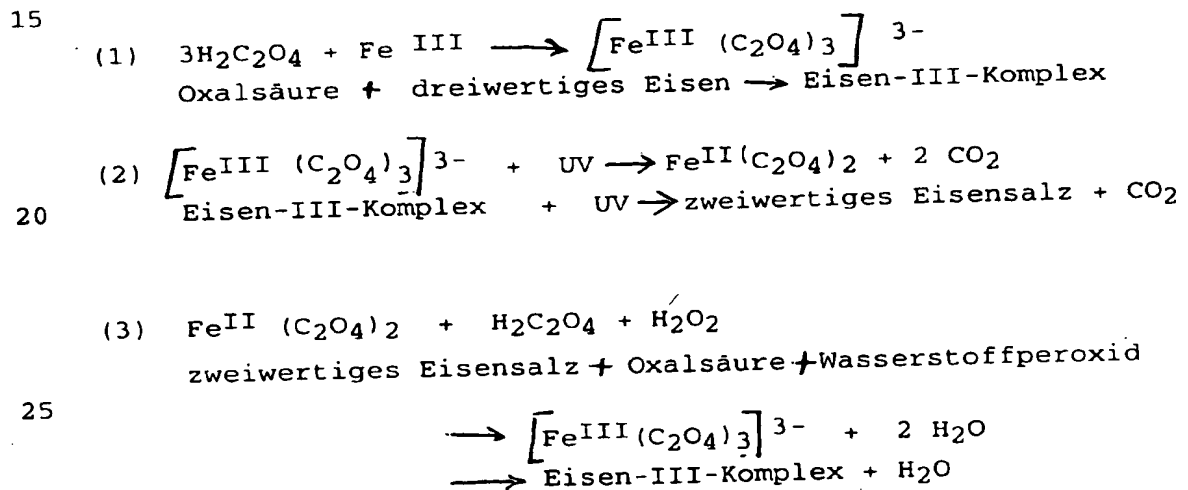
Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird dieser Komplex unter Bildung von Kohlenstoffdioxid in ein gelöstes Eisensalz umgewandelt, bei dem die Wertigkeit des Eisens beispielsweise um 1 kleiner ist als die Wertigkeit des Eisens im Komplex. (Eisensalz, dessen Wertigkeit um 1 kleiner ist als die Wertigkeit des Eisenkomplexes). Dieses gelöste Eisensalz, der Rest der Säure und ein Oxidationsmittel, das zugegeben wird, bilden den Eisenkomplex neu. Außerdem wird Wasser gebildet.

Ein Eisen-III-Komplex z.B. wird in ein gelöstes Salz des zweiwertigen Eisens (zweiwertiges Eisensalz) umgewandelt. Dieses gelöste zweiwertige Eisensalz, der Rest der organischen Säure und ein Oxidationsmittel, das zugegeben wird, reagieren chemisch und bilden Wasser und erneut den Eisen-III-Komplex. Dieser Eisen-III-Komplex entspricht dem zuvor vorhandenen Eisen-III-Komplex. Der Eisen-III-Komplex wird also regeneriert.

Falls nicht der gesamte Rest der organischen Säure chemisch mit dem Eisensalz und dem Oxidationsmittel reagiert hat, weil z.B. die Eisensalzmenge nicht ausgereicht hat, können aus dem regenerierten Eisen-Komplex durch Bestrahlung mit UV-Licht erneut Kohlenstoffdioxid und das benötigte gelöste Eisensalz

- gebildet werden. Das Eisensalz reagiert dann mit zugegebenem Oxidationsmittel und noch verbliebener organischer Säure unter erneuter Bildung des Eisen-Komplexes und von Wasser. Es ergibt sich vorteilhafterweise ein Kreisprozeß, der solange läuft bis die gesamte organische Säure in eine relativ geringe Menge Eisensalz, das mit dem Kationenaustauscher entfernt wird, und in Kohlenstoffdioxid und Wasser umgewandelt ist. Kohlenstoffdioxid und Wasser werden abgegeben.
- Ein entsprechender Kreisprozeß ist auch bei Verwendung eines anderen ionisierten Metalls möglich.

Falls die organische Säure z.B. Oxalsäure ist, ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



- Der in der Reaktionsgleichung (3) gebildete Eisen-III-Komplex wird erneut in der Reaktionsgleichung (2) eingesetzt. Die beiden Reaktionsgleichungen (2) und (3) wechseln sich ab, bis die gesamte Oxalsäure verbraucht ist. Es verbleibt dann neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nur eine geringe Menge des zweiwertigen Eisensalzes.



Ein entsprechender Kreisprozeß ist auch mit jedem anderen Metallkomplex möglich, der am Beginn durch ein ionisiertes Metall gebildet werden kann.

- 5 Zur Durchführung des Kreisprozesses ist kein besonderer Behälter erforderlich. Er kann sogar in dem gerade zuvor dekontaminierten Behälter durchgeführt werden.

- 10 Die organische Säure, die nicht in das zweiwertige Eisensalz umgewandelt wird, wird durch den Kreisprozeß vorteilhafterweise vollständig in Wasser und Kohlenstoffdioxid umgewandelt, die keiner aufwendigen Entsorgung bedürfen. Das Kohlenstoffdioxid kann abgegeben werden.

- 15 Das Oxidationsmittel kann beispielsweise Wasserstoffperoxid oder Ozon sein, die besonders geeignet sind.

- 20 Die Konzentration des Oxidationsmittels liegt beispielsweise zwischen 0,002 Mol/l und 0,02 Mol/l, insbesondere zwischen 0,005 Mol/l und 0,007 Mol/l. Bei einer deutlich höheren Wasserstoffperoxidkonzentration würde aufgrund der UV-Absorption des Wasserstoffperoxids weniger organische Säure umgewandelt werden.

- 25 Eine besonders geeignete Wellenlänge des eingesetzten UV-Lichtes liegt zwischen 250 Nanometer und 350 Nanometer.

- 30 Die zweite gestellte Aufgabe, eine geeignete Einrichtung zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung mit einem Behälter für die Lösung, die eine organische Säure und einen Eisenkomplex enthält und insbesondere bei der Dekontamination radioaktiv kontaminierter Oberflächen von Bauteilen anfällt, anzugeben, wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß vom Behälter eine Kreisleitung ausgeht und in ihn einmündet, daß die  
35 Kreisleitung eine UV-Bestrahlungskomponente enthält und daß eine Zuleitung für ein Oxidationsmittel, die eine

Dosiertvorrichtung umfaßt, und ein Kationenaustauscher der Kreisleitung zugeordnet sind.

In der UV-Bestrahlungskomponente wird bewirkt, daß ein Eisenkomplex, der in der Lösung vorhanden ist, reduziert wird, so daß ein gelöstes Eisensalz und Kohlenstoffdioxid gebildet werden. Das Kohlenstoffdioxid wird als Gas über eine Ableitung abgegeben. Mit Hilfe der Dosiertvorrichtung wird anschließend über die Zuleitung eine geeignete Menge des Oxidationsmittels eingespeist. Die Zuleitung kann über den Behälter oder direkt mit der UV-Bestrahlungskomponente in Verbindung stehen oder an einem anderen Punkt in die Kreisleitung einmünden. Es ist dadurch gewährleistet, daß das Oxidationsmittel dorthin gelangt, wo sich zu diesem Zeitpunkt die Lösung befindet, die das gelöste Eisensalz und die organische Säure enthält.

Nach dem Einspeisen des Oxidationsmittels wird neben Wasser der Eisenkomplex neu gebildet. Dieser Eisenkomplex entspricht dem Eisenkomplex, der zuvor bereits vorhanden war. Dadurch ist sichergestellt, daß ein Kreisprozeß ablaufen kann. Der Eisenkomplex wird dann erneut mit UV-Licht bestrahlt und dadurch reduziert. Es bilden sich wieder ein gelöstes Eisensalz und Kohlenstoffdioxid und aus dem Eisensalz zusammen mit restlicher Säure und dem Oxidationsmittel bilden sich erneut der Eisenkomplex sowie Wasser. Dieser Kreisprozeß kann solange ablaufen, bis die gesamte Säure verbraucht ist.

Mit dem Behälter oder der Kreisleitung kann eine Zuleitung für eine Eisenionen enthaltende Lösung über eine Dosiertvorrichtung verbunden sein. Über diese Zuleitung wird eine Eisenionen enthaltende Lösung zum Beginn des Verfahrens eingespeist, falls in der im Behälter befindlichen Lösung nicht ohnehin Eisenionen vorhanden sind. Meistens sind jedoch Eisenionen vorhanden. Falls in der Lösung keine Eisenionen vorhanden wären, könnte auch kein Eisenkomplex vorhanden

sein, der aus den Eisenionen und einem Teil der zu entsorgenden Säure gebildet wird.

Da vorteilhafterweise keine störenden Anionen vorhanden sind, kann mit dem Kationenaustauscher die verbleibende Lösung soweit gereinigt werden, daß sie z.B. als Kühlmittel wiederverwendet werden kann. Es sind daher keine Verdampfer erforderlich und es müssen folglich auch keine Verdampferrückstände beseitigt werden.

10

In der Kreisleitung läuft ein chemischer Kreisprozeß so lange ab bis auch die Teilmenge der organischen Säure, die eventuell bei einem Durchgang zurückbleibt, umgewandelt ist. Das ist möglich, da der Eisenkomplex im Kationenaustauscher nicht zurückgehalten wird. Wenn die gesamte Säure verbraucht ist, wird kein Eisenkomplex mehr gebildet. Es bleibt dann eventuell ein kleiner Rest des Eisensalzes in der Lösung. Der kationische Teil dieses Eisensalzes wird jedoch durch den Kationenaustauscher aus der Lösung entfernt. Ebenso werden radioaktive Kationen, die in der Lösung seit einem Dekontaminationsverfahren vorhanden sein können, durch den Kationenaustauscher entfernt. Die verbleibende Lösung braucht nicht weiterbehandelt zu werden und kann sofort als Kühlmittel wiederverwendet werden.

25

Mit dem Verfahren und der Einrichtung nach der Erfindung wird insbesondere der Vorteil erzielt, daß in einem chemischen Kreisprozeß eine organische Säure ohne Einsatz aufwendiger Katalysatortechnik weitgehend in Kohlenstoffdioxid und Wasser umgewandelt werden kann. Darüber hinaus sind nach einer erfolgten Dekontamination zur Beseitigung der Reststoffe weder ein Anionenaustauscher noch ein Verdampfer erforderlich.

30

Die Einrichtung zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung, die eine organische Säure enthält, wird anhand der Zeichnung näher erläutert:

35

Die Zeichnung zeigt einen Behälter 1, der ein zu dekontaminierender Behälter sein kann und ein Teil einer Kreisleitung 2 ist. Nach erfolgter Dekontamination verbleibt im Behälter 1 in einer Lösung eine organische Säure, die entsorgt werden muß. Der Behälter 1 kann aber auch ein separater Behälter sein, in den eine wäßrige Lösung, die die organische Säure enthält, zum Entsorgen eingefüllt wird. Der Behälter 1 weist eine Einfüllöffnung 11 auf, durch die dann die zu entsorgende Lösung eingefüllt wird. Falls die Dekontamination im Behälter 1 stattfindet, gelangen vor der Dekontamination durch diese Öffnung die Dekontaminationschemikalien in den Behälter 1. Für den Fall, daß in der Lösung, die entsorgt werden soll, kein Eisenkomplex enthalten sein sollte, ist eine Zuleitung 3 für Eisenionen, die in der Form eines gelösten Eisensalzes eingespeist werden können, vorgesehen. Diese Zuleitung 3 enthält eine Dosiervorrichtung 4 und mündet in die Kreisleitung 2 ein. Sie kann auch direkt in den Behälter 1 münden. Durch das ionisierte Eisen wird ein Teil der organischen Säure, die sich in der Lösung befindet, in einen Eisenkomplex überführt.

Mit einer Ableitung 9 des Behälters 1, die ein Teil der Kreisleitung 2 ist, ist eine UV-Bestrahlungskomponente 5 verbunden. Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird dort der Eisenkomplex in der Lösung reduziert, so daß ein gelöstes Eisensalz und Kohlenstoffdioxid gebildet werden. Das Kohlenstoffdioxid verläßt die UV-Bestrahlungskomponente 5 über eine mit ihr verbundene Ableitung 6. Das Kohlenstoffdioxid kann, da es keine kontaminierten Stoffe enthält, abgegeben werden.

Über eine Zuleitung 7 für Oxidationsmittel gelangt dann Oxidationsmittel in die Kreisleitung 2, in der sich zu diesem Zeitpunkt das gelöste Eisensalz und der Rest der organischen Säure befinden. Die Zudosierung des Oxidationsmittels erfolgt durch eine Dosiervorrichtung 8, die sich in der Zuleitung 7 befindet. Die Zuleitungen 3 und/oder 7 können auch an einem

nicht gezeigten Ort in Strömungsrichtung vor der UV-Bestrahlungskomponente 5 oder aber direkt in die UV-Bestrahlungskomponente 5 einmünden. Aus dem gelösten Eisensalz, einem Teil der Säure und dem Oxidationsmittel bilden sich Wasser und erneut ein Eisenkomplex, der dem zuvor genannten Eisenkomplex entspricht. Ab diesem Zeitpunkt kann sich ein Kreisprozeß wiederholen: Der Eisenkomplex wird erneut durch das UV-Licht reduziert, wobei sich gelöstes Eisensalz und Kohlenstoffdioxid bilden. Daraufhin wirkt wieder Oxidationsmittel ein, so daß aus diesem, dem Eisensalz und einem weiteren Teil der Säure erneut der Eisenkomplex und Wasser gebildet werden. Schließlich ist nach mehreren solchen Kreisprozessen die gesamte Säure in Kohlenstoffdioxid, Wasser und eine kleine Menge des Eisensalzes umgewandelt.

Falls die zu entsorgende Lösung eine Dekontaminationslösung war, enthält die verbleibende Lösung noch die durch die Dekontamination entfernten radioaktiven Stoffe. Diese Stoffe und der kationische Teil des Eisensalzes werden durch den Kationenaustauscher 10, der der UV-Bestrahlungskomponente 5 nachgeschaltet sein kann, aus der Lösung entfernt. Es ist kein Anionenaustauscher erforderlich. Trotzdem ist die verbleibende Flüssigkeit so rein, daß sie als Kühlmittel, z.B. in einem Kraftwerk, wiederverwendet werden kann. Der Kationenaustauscher 10 ist in der Kreisleitung 2 angeordnet. Er kann durch einen Bypass 12 überbrückt sein, damit ein Teil der Lösung am Kationenaustauscher 10 vorbeigeleitet werden kann und dadurch nicht vom Eisensalz befreit wird, solange noch Eisensalz zur erneuten Bildung des Eisenkomplexes benötigt wird. In der Regel wird jedoch bei einem Durchgang nur ein Teil des Eisensalzes vom Kationenaustauscher 10 aus der Lösung entfernt.

Es ist kein Verdampfer notwendig, um Restflüssigkeit zu beseitigen. Es fallen vorteilhafterweise nur sehr wenig Ionenaustauscherharze und keine Verdampferrückstände an, die entsorgt werden müßten.

Zum Entleeren der gezeigten Einrichtung ist eine Entleerungsöffnung 13 vorhanden. In der Kreisleitung 2 kann eine Pumpe 14 vorhanden sein.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung, die eine organische Säure und einen Eisenkomplex enthält und insbesondere bei der Dekontamination radioaktiv kontaminierter Oberflächen von Bauteilen anfällt,  
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Lösung mit UV-Licht bestrahlt wird, wodurch der Eisenkomplex reduziert und ein gelöstes Eisensalz und Kohlenstoffdioxid  
10 gebildet werden, daß ein Teil des gelösten Eisensalzes mittels eines Kationaustauschers aus der Lösung entfernt wird, daß aus einem anderen Teil des gelösten Eisensalzes, einem Teil der Säure und einem zugegebenen Oxidationsmittel Wasser und erneut der Eisenkomplex gebildet werden und daß die ver-  
15 bleibende den Eisenkomplex und noch nicht zerstörte organische Säure enthaltende Lösung erneut mit UV-Licht bestrahlt wird und in einem Kreisprozeß fortgefahen wird bis keine organische Säure mehr vorhanden ist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruche 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Lösung zum Überführen eines Teils der Säure in einen Eisenkomplex ionisiertes Eisen beigemischt wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Teil der Säure durch ionisiertes Eisen einer bestimmten Wertigkeit in einen Eisenkomplex der gleichen Wertigkeit überführt wird.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Teil der Säure durch ionisiertes dreiwertiges Eisen in einen Eisen-III-Komplex überführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß aus  
dem Eisenkomplex in der Lösung ein gelöstes Eisensalz, dessen  
Wertigkeit um 1 kleiner ist als die Wertigkeit des  
5 Eisenkomplexes, gebildet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß aus  
einem Eisen III-Komplex in der Lösung ein gelöstes  
10 zweiwertiges Eisensalz gebildet und dann der Eisen III-  
Komplex erneut gebildet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß das  
15 Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid oder Ozon ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Konzentration des Oxidationsmittels zwischen 0,002 Mol/l und  
20 0,02 Mol/l ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Konzentration des Oxidationsmittels zwischen 0,005 Mol/l und  
25 0,007 Mol/l ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß das  
UV-Licht eine Wellenlänge zwischen 250 nm und 350 nm hat.

30

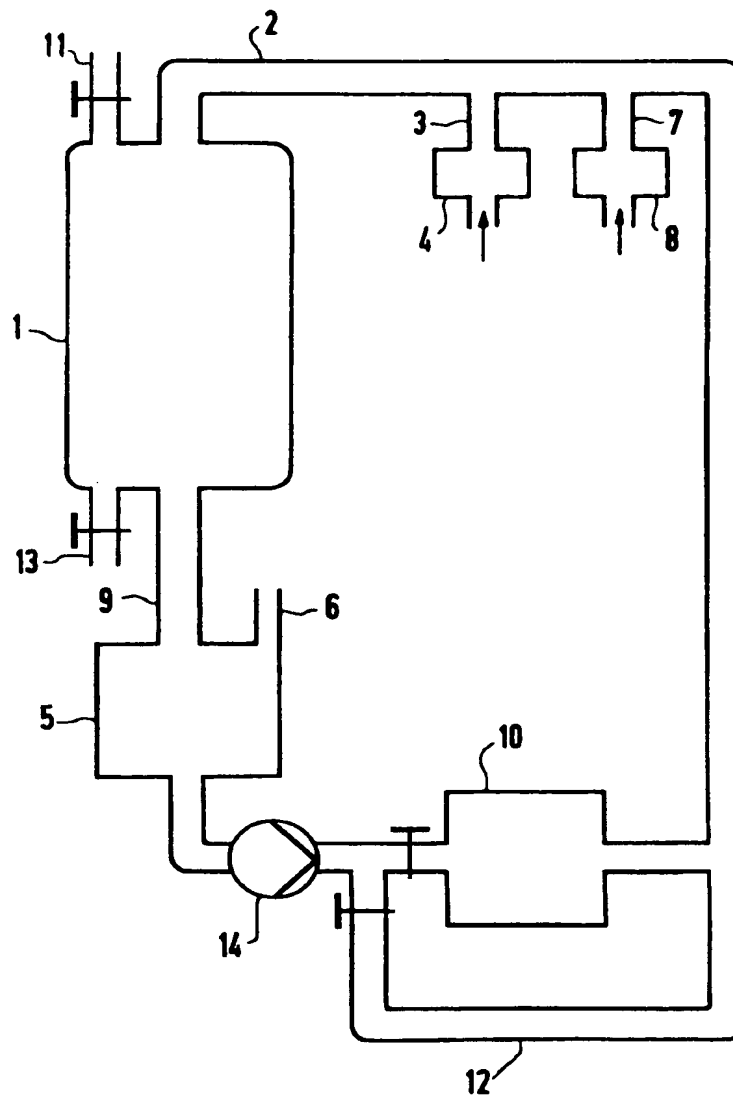
35



11. Einrichtung zum Entsorgen einer wäßrigen Lösung mit einem Behälter (1) für die Lösung, die eine organische Säure und einen Eisenkomplex enthält und insbesondere bei der Dekontamination radioaktiv kontaminierter Oberflächen von Bauteilen anfällt,  
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß vom Behälter (1) eine Kreisleitung (2) ausgeht und in ihn einmündet, daß die Kreisleitung (2) eine UV-Bestrahlungskomponente (5) enthält und daß eine Zuleitung (7)  
10 für ein Oxidationsmittel, die eine Dosiervorrichtung (8) umfaßt, und ein Kationenaustauscher (10) der Kreisleitung (2) zugeordnet sind.

12. Einrichtung nach Anspruch 11,  
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine Zuleitung (3) für eine Eisenionen enthaltende Lösung, die eine Dosiervorrichtung (4) umfaßt, der Kreisleitung (2) zugeordnet ist.

1/1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/DE 95/00417A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 G21F9/06 C02F1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G21F C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	NL,A,9 001 721 (ECO PURIFICATION SYSTEMS) 2 January 1991 see claims 1,2,10; figure & DATABASE WPI Week 9105 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-034595 see abstract  --- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*I\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 1995

Date of mailing of the international search report

31.08.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nicolas, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 95/00417

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. an-4487274, Trans.Am. Nucl. Soc.. (USA), 1993, WESTINGHOUSE HANFORD 'hanford site treated effluent disposal facility process flow sheet' see abstract &amp; AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, 20 June 1993 - 24 June 1993 SAN DIEGO, CA, USA,</p> <p>---</p>	1-7
Y	<p>DE,A,35 01 528 (FORSCHUNGSINSTITUT FUER EDEMETALLE UND METALLCHEMIE) 24 July 1986 see page 4, paragraph 1 - page 5; claims 1-4</p> <p>---</p>	1-7
Y	<p>EP,A,0 543 112 (DEGUSSA) 26 May 1993 see abstract; claims 1,6; examples 1-4</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. an 3876109 , , 1990 EVANS 'Treatment and disposal of steam generator and heat exchanger chemical cleaning wastes' see abstract &amp; WASTE MANAGEMENT 90 : WORKING TOWARD A CLEANER ENVIRONMENT. , 25 February 1990 - 1 March 1990 TUCSON, AZ, USA,</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>WO,A,92 03829 (ELECTRIC POWER RESEARCH) 5 March 1992 see abstract; claims 1,3,5; figure 1</p> <p>---</p>	1-5
A	<p>WO,A,91 13032 (SOLARCHEM) 5 September 1991 see the whole document</p> <p>-----</p>	1-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 95/00417

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
NL-A-9001721	02-01-91	NONE	
DE-A-3501528	24-07-86	NONE	
EP-A-543112	26-05-93	DE-A- 4138421	27-05-93
		AT-T- 123272	15-06-95
		DE-D- 59202400	06-07-95
		JP-A- 6285480	11-10-94
		US-A- 5348665	20-09-94
WO-A-9203829	05-03-92	NONE	
WO-A-9113032	05-09-91	US-A- 5043080	27-08-91
		AT-T- 107912	15-07-94
		AU-B- 650003	09-06-94
		AU-A- 7248991	18-09-91
		DE-D- 69102695	04-08-94
		EP-A- 0516671	09-12-92